Über

einige Dithiënylderivate.

Inaugural-Dissertation

der Hohen philosophischen Fakultät

der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Alexander Nahke

aus

Reichenbach i. S.

Rostock.
Carl Hinstorffs Buchdruckerei.
1898.

Referent: Herr Prof. Dr. Michaelis.

Meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit gewidmet

Der Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552726_0176

Einleitung.

Das Thiophen wurde 1883 von Victor Meyer[1] als Bestandteil des Steinkohlenteers entdeckt. Da die elementare Zusammensetzung des Thiophens durch den Schwefelgehalt eine wesentlich andre ist, als die des Benzols, so kann wohl seine verhältnismässig späte Auffindung nur dem Umstande zugeschrieben werden, dass einerseits der Thiophengehalt des käuflichen Teerbenzols nur ein sehr geringer ist (0,2—0,4%) und andererseits die Reaktionen des Thiophens, mit wenigen Ausnahmen, in ihrem Wesen äusserst verwandt sind mit denen des Benzols. Solche zum Teil ausserordentlich auffallende und charakteristische Ausnahmen im Verhalten jedoch, wie z. B. die bekannte Farbenreaktion mit Isatin und Schwefelsäure[2], hätten nun recht wohl schon längst zur Entdeckung des interessanten Körpers führen können, wenn letzterer sich nicht jedem Teerbenzol (welches damals fast ausschliesslich

[1]) „Die Thiophengruppe" von V. Meyer, Braunschweig 1888.
[2]) „Die Thiophengruppe" von V. Meyer, Braunschweig 1888.

zur Verwendung kam) beigemengt befände und zwar in einer Menge (s. o.), die seine Gegenwart bei Gelegenheit einer Analyse wohl unbemerkt lassen konnte, während dieselbe allerdings bei weitem genügte, um durch die eine so ausserordentliche Intensität besitzende Farbenreaktion auffällige Erscheinungen hervorzurufen, die man jedoch, die Anwesenheit eines fremden Körpers nicht vermutend, dem Benzol zuschrieb.

Der Zufall wollte es nun, dass Victor Meyer im Jahre 1883 in einer Experimentalvorlesung zur sogenannten „Indopheninreaktion“ [1] ein Benzol verwandte, welches nicht wie gewöhnlich aus Steinkohlenteer herstammte, sondern durch Destillation von Benzoësäure mit Kalk erhalten worden war. Die Reaktion trat merkwürdiger Weise nicht ein. Die darauf folgende eingehende Untersuchung nun führte Victor Meyer zur Entdeckung des neuen Körpers, welchen er Thiophen nannte. Wie oben schon bemerkt, zeigt das Thiophen eine ausserordentliche Ähnlichkeit mit dem Benzol sowohl in seinen äusseren Eigenschaften, z. B. dem Siedepunkt, als auch in seinen Reaktionen. Wenn es sich also darum handelt, das Thiophen zu charakterisieren, so wird es weniger von Interesse sein, seine dem Benzol analogen Reaktionen aufzuzählen, als gerade diejenigen Punkte uns vor Augen zu führen, durch welche sich das Thiophen gegenüber dem Benzol auszeichnet.

Hierbei ist zunächst hervorzuheben, dass in den meisten Fällen der Grund des verschiedenen Ver-

[1]) „Die Thiophengruppe“ von V. Meyer, Braunschweig 1888. S. 1.

haltens gegenüber dem Benzol in der weit grösseren Beweglichkeit eines, beziehentlich mehrerer Wasserstoffatome im Thiophen zu suchen ist. Es verlaufen daher viele Reaktionen des Thiophens weit leichter, beziehentlich heftiger als die analogen des Benzols. So bildet sich zum Beispiel Jodthiophen[1] schon in der Kälte bei Gegenwart von Quecksilberoxyd mit grösster Leichtigkeit, während die Substitution beim Benzol erst bei höherer Temperatur eintritt; auch Chlor und Brom[2] substituieren weit leichter. Die Sulfosäure bildet sich ebenfalls bei weitem leichter als die des Benzols, sodass man auf diese Weise dem letzteren das Thiophen entziehen kann. Ferner sei daran erinnert, dass Thiophen mit Salpetersäure explosionsartig reagiert, sobald beide direkt zusammengebracht werden, während doch Benzol auf diese Weise glatt nitrierbar ist.[3]

Ferner muss noch bemerkt werden, dass in vielen Fällen die in der Benzolreihe glatt verlaufenden Reaktionen, in der Thiophenreihe nur deshalb garnicht oder nur in beeinträchtigtem Masse stattfinden, weil der Thiophenring sich hierbei als unbeständig erweist, während auch hier zweifellos die Neigung des Thiophens vorhanden ist, betreffende Reaktionen einzugehen. Es bezieht sich das eben gesagte in erster Linie auf die Reduktion der Nitrogruppe im Thiophen, wobei, wie auch oft bei anderen

---

[1]) „Die Thiophengruppe“ von V. Meyer, Braunschweig 1888.
[2]) „Die Thiophengruppe“ von V. Meyer.
[3]) ebendas. pag. 96.

Reduktionsprozessen von Thiophenkörpern eine erhebliche Entwickelung von H_2S stattfindet, so dass die gewünschte Reaktion sehr beeinträchtigt oder ganz verhindert wird. Gegen Salpetersäure sind Thiophenkörper, wie oben schon bemerkt, meist sehr empfindlich, indem sie mit derselben unter gewöhnlichen Bedingungen äusserst heftig, oft unter Feuererscheinung, meist unter totaler Zersetzung reagieren.

Eine glatte Nitrierungsmethode hat jedoch Victor Meyer für die leichter flüchtigen Thiophenhomologen angewandt[1], indem er den entsprechenden Thiophenkörper vermittelst Luftstroms als äusserst verdünnten Dampf durch rauchende, in Eis gekühlte Salpetersäure leitete. — Weniger empfindlich scheint der Thiophenkern offenbar dann zu sein, wenn sein Wasserstoff bereits durch ein oder mehrere negative Elemente oder Radikale ersetzt ist. So können zum Beispiel Jodnitrothiophen, gechlorte und gebromte Nitrothiophene, sowie Nitroacetothienone und Nitrothiophensäure[2] leicht direkt erhalten werden, ebenso wie ich die (von Victor Meyer bereits durch Sulfonieren dargestellte)[3] Mononitrothiophensulfosäure auch durch Nitrieren der Thiophensulfosäure in sehr guter Ausbeute erhielt. Dagegen habe ich sehr viele vergebliche Versuche angestellt, Thiophenkörper, welche nur durch positive Radikale substituiert

---

[1]) „Die Thiophengruppe" v. Victor Meyer. pag. 96.
[2]) " " " " "
[3]) " " " " "

waren, durch direkte Einwirkung von Salpetersäure zu nitrieren.

Während nun die Fittigsche Synthese sich zur Herstellung von Thiophenkohlenwasserstoffen meist ebenso eignet wie in der Benzolreihe, lässt sich die Friedel-Craftssche Reaktion meist nur da mit Vorteil anwenden, wo es sich darum handelt, Säureradikale einzuführen, also Ketone darzustellen (z. B. Acetothienon[1]), während sich Alkyle auf diese Weise nur schwer einführen lassen, da hierbei meist eine erhebliche H_2S-Entwickelung stattfindet; es handelt sich hier jedenfalls um gewisse Reduktionsprozesse, welche den Thiophenkern zerstören; dass bei derartigen Synthesen solche Reduktionsprozesse sich abspielen, geht z. B. daraus hervor, dass bei der Darstellung von Triphenylmethan aus Chloroform, Benzol und Aluminiumchlorid, neben Triphenylmethan auch Diphenylmethan erhalten wird, und ich selbst aus Benzotrichlorid, Thiophen- und Aluminiumchlorid nicht Trithiënylphenylmethan, sondern Dithiënylphenylmethan erhielt.

Vermöge seiner Reaktionsfähigkeit geht nun Thiophen gewisse Condensationen ein, da, wo sich Benzol ganz oder ziemlich indifferent verhält.

Benzol selbst kondensiert sich mit Benzaldehyd (und Schwefelsäure) in geringem Masse, wohl aber das Amidobenzol, das Anilin. Die Amidogruppe hat also ein H-Atom im Benzol labiler, kondensationsfähig ge-

[1]) „Die Thiophengruppe v. V. Meyer.

macht; die Erfahrung nun, dass im Thiophen ein H-Atom ohnehin ganz besonders leicht beweglich ist, legte die Vermutung nahe, dass dasselbe mit Benzaldehyd und eventl. anderen Aldehyden sich zu Dithiënyl-Derivaten kondensieren lassen müsse. Nun hat zwar Victor Meyer schon aus Thiophen und Benzaldehyd mittelst Eisessig und Schwefelsäure einen blauen, in den meisten Lösungsmitteln unlöslichen Farbstoff von wahrscheinlich sehr komplizierter Zusammensetzung[1] erhalten; indessen war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, durch Änderung der Reaktionsbedingungen dennoch eine regelrechte Kondensation zu bewirken.

Die Versuche, welche ich auf Anregung des Herrn Professor Dr. A. Töhl anstellte, waren denn auch von gutem Erfolge.

---

[1]) „Die Thiophengruppe" von V. Meyer.

Experimenteller Teil.

Durch Kondensation von Benzhydrol mit Thiophen durch Phosphorpentoxyd ist von Victor Meyer das dem Triphenylmethan entsprechende Diphenylthiënylmethan erhalten worden, während, wie oben gesagt, das Bittermandelöl mit Thiophen durch Eisessig und Schwefelsäure einen blauen, in den meisten Lösungsmitteln unlöslichen Farbstoff lieferte [1]. Um Thiophen mit Benzaldehyd in normaler Weise, d. h. 2 Mol. Thiophen und 1 Mol. Benzaldehyd zu kondensieren, wandte auch ich zunächst Schwefelsäure an, indem ich auf ein Gemenge von Thiophen mit Benzaldehyd einer kurz andauernden Einwirkung von konz. Schwefelsäure unterwarf und das Reaktionsgemisch, sobald sich ein Geruch nach SO_2 bemerkbar machte, in Eiswasser goss, worauf ich mit Wasserdampf destillierte. Die Ausbeute war jedoch eine äusserst geringe, was wohl einerseits dem Umstande zuzuschreiben ist, dass das Thiophen äusserst leicht

[1]) „Die Thiophengruppe“ v. V. Meyer. Braunschweig 1888. S. 68.

sulfoniert wird, und zweitens der entstandene Körper, wie ich später erfuhr, durch Wasserdampf von 100° nur sehr wenig verflüchtigt wird. Die erhaltenen Krystalle zeigten einen Schmelzpunkt von 74°—75°. Denselben Körper erhielt ich auch in ebenfalls geringer Menge durch:

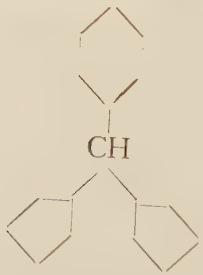
1. Mehrstündiges Erhitzen von Benzaldehyd und Thiophen im Rohr.

2. Aus Benzaldehyd und Thiophen durch Erhitzen mit Chlorzink am Rückflusskühler, wobei eine erhebliche Menge eines unlöslichen grünen, metallisch glänzenden Pulvers entstand.

3. Aus Benzalchlorid und Thiophen mittelst Aluminiumchlorid.

Im Phosphorpentoxyd fand ich endlich das Mittel, welches sich am besten eignete, für diesen, sowie für alle folgenden Kondensationsversuche.

Das Dithiënylphenylmethan



$(C_4H_3S)_2.CH.C_6H_5$

erhielt ich zunächst auf folgende Weise:

20 gr Thiophen (2 Mol.) und 12 gr Benzaldehyd (1 Mol.), vermischt mit 50 ccm Petroläther, werden mit 20 gr bis 30 gr Phosphorpentoxyd einige Stunden am Rückflusskühler stehen gelassen, nachdem das von selbst eintretende Sieden vorüber ist. Nach beendeter Reaktion zersetzte ich das überschüssige Phosphorpentoxyd mit Wasser und fraktionierte die abgehobene Petrolätherlösung nach dem Trocknen mit Chlorcalcium im Vakuum; hierbei erhielt ich nur einen Teil des Destillates krystallinisch, obgleich der Siedepunkt der einzelnen Fraktionen nicht erheblich auseinander lag; es war also wohl anzunehmen, dass in der flüssigen Fraktion noch erhebliche Mengen des neuen Körpers enthalten seien. Da nun ein Versuch, das Produkt mit Wasserdampf zu destillieren ergab, dass der Körper auf solche Weise nur sehr schwer flüchtig ist, so wandte ich die Destillation mit überhitztem Wasserdampf an, wodurch es mir gelang, die Ausbeute fast auf das Dreifache zu erhöhen. Da die Vorteile dieser Methode gegenüber anderen (z. B. Krystallisationsverfahren oder Extrahieren mit Alkohol) auch in folgenden Versuchen in gleichem oder noch grösserem Masse hervortraten, so sei sie hier kurz beschrieben:

Nachdem das Phosphorpentoxyd seine Wirkung gethan hat (s. o.) und ein Überschuss des letzteren durch Wasser zersetzt ist, bringt man die abgehobene Petrolätherlösung in einen geräumigen Rundkolben, welcher sich bis zur Mitte seines Halses in einem

Ölbade befindet. Durch den dreifach durchbohrten Korkstopfen wird ausser dem Dampfzuleitungs- und Ableitungsrohr noch eine dünnwandige Kupferröhre eingeführt, sodass ihr Ende, welches durch Asbest fest verschlossen ist, etwa im Centrum des Kolbens sich befindet; es dient diese zur Aufnahme des Thermometers, welches so vor dem überhitzten Wasserdampf, welcher das Glas spröde macht, geschützt ist, und auch zum zeitweiligen Ablesen der Temperatur leicht bis zum Sichtbarwerden des Quecksilberfadens gehoben werden kann; auch das Dampfzuleitungs- und Ableitungsrohr ist am zweckmässigsten aus Metall gefertigt zu wählen.

Zunächst leitet man nun zur Vertreibung des Lösungsmittels und des etwa noch vorhandenen Benzaldehyds Wasserdampf von 100° ein, und steigert kurz darauf die Temperatur des letzteren, sowie die des Ölbades auf ca. 190° (bei höherer Temperatur tritt teilweise Zersetzung ein, indem sich schweflige Säure entwickelt).

Binnen kurzer Zeit gelingt so die vollkommene Trennung des reinen Dithiënylphenylmethans von den im Kolben verbleibenden kohligen Rückständen. Aus 20 gr Thiophen wurden so 8 gr Dithiënylphenylmethan erhalten, welches nach dem Umkrystallisieren aus heissem ca. 70% Alkohol in weissen Nadeln erhalten wird. Dieselben zeigen den Schmelzpunkt 74—75°. Leicht löslich in Benzol, Äther, Petroläther und warmem Alkohol, schwer in verdünntem kalten Alkohol; im Vakuum lässt es sich fast unzersetzt

destillieren. Mit Isatin und Schwefelsäure giebt es eine braunrote, beim Erwärmen grün werdende Färbung, die beim Verdünnen mit Wasser vorübergehend violett wird.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2296 gr Substanz ergaben 0,1033 gr H_2O und 0,5953 gr CO_2

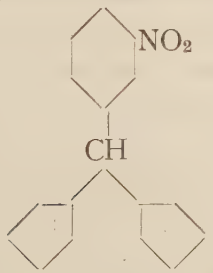
Berechnet für:	Gefunden:
$(C_4H_3S)_2CH.C_6H_5$	
C = 70,59 %	C = 70,31 %
H = 4,69 „	H = 4,99 „

0,3518 gr Substanz ergaben 0,6593 gr $BaSO_4$

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_4H_8S)_2.CH.C_6H_5$	
S = 25,80 %	25,85 %

Die Schwefelbestimmung wurde nach Carius ausgeführt; es bedurfte eines 10stündigen Erhitzens mit rauchender Salpetersäure auf 190°. Diese Bedingungen wurden bei allen folgenden Schwefelbestimmungen eingehalten.

Dithiënyl-m-nitrophenylmethan.



$(C_4H_3S)_2.CH.C_6H_4NO_2$

Es war zu erwarten, dass ebenso wie Benzaldehyd auch seine Nitroderivate eine analoge Kondensation mit Thiophen eingingen, was denn der Versuch auch bestätigte.

60 gr Phosphorpentoxyd werden mit einem Gemisch aus 30 gr Thiophen, 20 gr wasserfreiem Äther und 100 gr trocknem Chloroform übergossen und 26 gr Metanitrobenzaldehyd zugefügt. Nach einmaligem Durchrühren wird am Rückflusskühler bis zum schwachen Sieden erwärmt, um die Reaktion einzuleiten. Man lässt einige Zeit stehen und zwar ohne — umzurühren, da sich sonst das Phosphorpentoxyd zusammenballt und wirkungslos wird, erwärmt nochmals und schüttelt nach Zusatz von Wasser das Reaktionsgemisch mit Chloroform aus, wobei man zweckmässig erwärmt, falls Erwärmung durch den Wasserzusatz nicht schon eingetreten ist, um das Abscheiden des Chloroformgemisches zu erleichtern. Letzteres lässt man nun in einen Rundkolben ab und destilliert wie oben beschrieben mit Wasserdampf, welchen man hierbei am besten bis zu einer Temperatur von 190°, gegen Ende 210° steigert, indem man das Ölbad auf 200° erhitzt; ein höheres Erhitzen ist hier ganz besonders zu vermeiden, da sonst Zersetzung eintritt, ebenso wie man den Wasserdampfstrom nicht unterbrechen darf, wenn nicht vorher das Ölbad entfernt ist, da sonst ein Verpuffen des Kolbeninhaltes unter totaler Zersetzung stattfindet; in das Kühlerrohr bringt man zweckmässig vor die Mündung des Dampfrohres

etwas Glaswolle, welche das durch übergerissene Verunreinigungen rötlich aussehende Produkt zurückhält, sodass es an dieser Stelle einer Rektifikation durch den Wasserdampf unterworfen wird. Das Dithiënyl-m-nitrophenylmethan geht als hellgelbes Öl über, welches in der Vorlage sofort zur festen krystallinischen Masse erstarrt. Aus heissem 80% Alkohol krystallisiert es in Blättern, die bei 72°—73° schmelzen. Es ist auch im Vakuum nicht destillierbar, sondern verpufft bei höherem Erhitzen. In Benzol, Äther und Chloroform ist es leicht löslich, schwer in kaltem, verdünntem Alkohol. Aus Petroläther krystallisiert es in farblosen, perlmutterähnlich glänzenden Blättchen. Aus 30 gr Thiophen wurden 31 gr reinen Produktes erhalten, die Theorie verlangt 54 gr.

Für die Schwefelbestimmung genügte auch hier ein 7 stündiges Erhitzen auf 180° mit rauchender Salpetersäure nicht; es blieb vielmehr beim Abdampfen der Salpetersäure ein gelbliches Öl zurück, welches beim Erkalten erstarrte und dann den Schmelzpunkt 105° zeigte, während es in alkoholischem Kali mit violettroter Farbe löslich war.

Durch 10stündiges Erhitzen auf 200° gelang die Analyse:

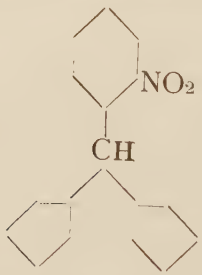
0,2208 gr Substanz ergaben 0,3280 gr $BaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_4H_3S)_2.CH.C_6H_4NO_2$	
S = 21,26 %	S = 20,49 %
N = 4,65 „	N = 4,58 „

0,3757 gr Substanz gaben 15,3 ccm N bei 764 mm und 23°.

Man kann bei Herstellung dieses Körpers anstatt der Wasserdampfdestillation auch die Extraktion mit verdünntem Alkohol anwenden, indem man die Chloroformlösung (s. o.) des Reaktionsgemisches abdampft und das zurückbleibende dickflüssige schwarzrote Harz etwa 10mal je mit einem Gemisch aus 50 ccm Alkohol (96 %) und 30 ccm Wasser am Rückflusskühler auskocht und erkalten lässt, worauf man, sobald die Krystallisation beginnt, noch je 10 ccm Wasser zufügt. Diese Methode hat jedoch den Nachteil, dass man, vom Alkoholverbrauch abgesehen, das Produkt bräunlich gefärbt erhält, obgleich die Ausbeute die gleiche ist.

Dithiënyl-o-nitrophenylmethan.



$(C_4H_3S)_2.CH.C_6H_4.NO_2$

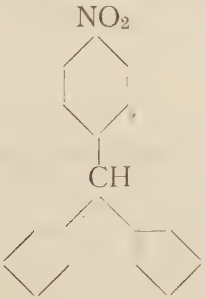
wird analog der m-Verbindung gewonnen, nur dass man hier das Extraktionsverfahren mit verdünntem Alkohol nicht anwenden kann, ohne die Ausbeute ganz erheblich zu beeinträchtigen. Die Temperatur

des Wasserbades steigert man ebenfalls zunächst auf 180°—190°, gegen Ende auf 200°—210°. Das übergehende Öl erstarrt in der Vorlage vollkommen. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol ist es rein und bildet alsdann derbe farblose Nadeln, welche bei 84° schmelzen. Aus 30 gr Thiophen werden 25 gr reinen Produktes erhalten. Es ist in verdünntem Alkohol schwer, in Benzol und Chloroform leicht löslich.

0,2360 gr Substanz gaben 0,3643 gr $BaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_4H_3S)_2.CH.C_6H_4.NO_2$	
S = 21,26 %	21,21 %.

Dithiënyl-p-Nitrophenylmethan



$(C_4H_3S)_2.CH.C_6H_4.NO_2$

erhält man in analoger Weise. Die Temperatur des Wasserdampfes steigert man ebenfalls nach und nach bis 210°.

Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Äther erhält man dasselbe in weissen, zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkt 89°—90°.

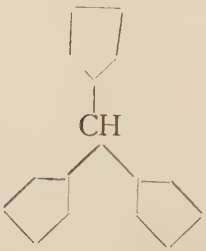
0,2500 gr Substanz ergaben 0,3923 gr $BaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_4H_3S)_2.CH.C_6H.NO_2$	
S = 21,26 %.	S = 21,65 %.

Alle bisher beschriebenen Verbindungen krystallisieren aus Benzol mit Krystallbenzol in derben strahligen Drusen, jedoch ist die Menge eine wechselnde und wird dasselbe schon an der Luft wieder abgegeben, sodass eine Formel nicht aufgestellt werden konnte.

Da nun Thiophen und seine Derivate in so vielen Reaktionen ihren Benzol-Analogen ähneln, so stand auch zu erwarten, dass sich ebenso wie Benzaldehyd auch Thiophenaldehyd mit Thiophen kondensieren lassen müsse und man auf diese Weise das vollkommene Analogon des Triphenylmethans, das

Trithiënyl-methan



$(C_4H_3S)_3.CH$

erhalten könne. Der Versuch bestätigte die Richtigkeit der Vermutung. Diesen Körper erhielt ich auf die oben angegebene Weise wie folgt.

Thiophenaldehyd (1 Mol.) und Thiophen (2 Mol.) werden mit etwa dem dreifachen Gewichte Äther verdünnt und Phosphorpentoxyd im Überschuss (etwa 2 Mol.) zugefügt, worauf $^1/_2$—1 Stunde am Rückflusskühler im Wasserbade erwärmt wird; man lässt noch einige Zeit stehen, zersetzt das überschüssige Phosphorpentoxyd mit Wasser, extrahiert mit Äther und destilliert mit Wasserdampf zunächst von 100°, dann von 180°—200°, wobei sich das Trithiënylmethan als hellgelbes, bald erstarrendes Öl abscheidet. Es bildet, aus Petroläther umkrystallisiert, farblose feste Nadelbüschel, welche bei 49°—50° schmelzen. In Benzol, Äther und heissem Alkohol ist es leicht löslich. Aus 3 gr Thiophenaldehyd wurde 1 gr Trithiënylmethan erhalten.

Zur Darstellung des hierzu nötigen Thiophenaldehyds wurde Acetothiënon zu Thiënylylyloxylsäure oxydiert und letztere in Portionen von je 5 gr der trocknen Destillation unterworfen[1].

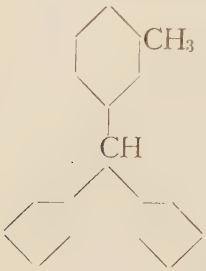
Analyse des Trithiënylmethans:

0,1497 gr Substanz ergaben 0,3924 gr $BaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_4H_3S)_3.CH$	
S = 36,64 %	S = 35,99 %.

[1]) Die Thiophengruppe von V. Meyer, Braunschweig; 1888.

Dithiënyl-m-Tolylmethan



$(C_4H_3S)_2 . CH . C_6H_4 . CH_3$

erhielt ich auf folgende Weise:

m-Tolylaldehyd (1 Mol.) werden mit Thiophen (2 Mol.) und etwa dem gleichen Volum Chloroform vermischt, Phosphorpentoxyd (etwa 2 Mol.) zugesetzt und auf dem Wasserbade eine Stunde am Rückflusskühler erwärmt. Die weitere Operation ist gleich der eben beschriebenen. Mit Wasserdampf von 180—200° geht das Dithiënyl-m-tolylmethan als gelbes Öl über, welches durch Äther extrahiert, über Chlorcalcium getrocknet und fraktioniert wird; das reine Produkt geht unter einem Druck von etwa 20 mm bei 210—220° als hellgelbes Öl über.

Es war eigentlich zu erwarten, dass das Dithiënyl-m-tolylmethan einen niedrig schmelzenden Körper darstellen würde, da die Substitution von Phenylresten im Triphenylmethan durch Thiënylreste, sowie der Eintritt einer Methylgruppe in die m-Stelle des Phenylrestes den Schmelzpunkt erheblich erniedrigen,

Triphenylmethan, Schmp. 93°;

Dithiënylphenylmethan, Schmp. 74—75°.

Trithiënylmethan, Schmp. 49—50°;

Diphenyltolylmethan, Schmp. 59,5°;
dennoch konnte das Dithiënyltolylmethan selbst in Kältemischung nicht zum Erstarren gebracht werden: es bildet vielmehr (bei gewöhnlicher Temperatur) ein dickflüssiges hellcitronengelbes, klares Öl.

0,1259 gr Substanz gaben 0,2199 gr $BaSO_4$

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_4H_3S)_2.CH.C_6H_4.CH_3$	
$S = 23{,}70\ \%$	$S = 24{,}07\ \%$

Es lag nun nahe, einige Vergleiche dieser Dithiënylphenylmethan-Derivate mit ihren Benzolanalogen anzustellen.

Aus dem Triphenylmethan erhält man durch Sulfonieren die Triphenylmethantrisulfonsäure, deren Baryumsalz ein in Wasser sehr leicht lösliches Pulver ist, welches lufttrocken 8 Mol. Krystallwasser enthält.

Die analoge Dithiënylphenylmethantrisulfonsäure erhielt ich als Baryumsalz ebenfalls mit 8 Mol. Krystallwasser

$$\left[(C_4H_2.S.SO_3)_2.CH.C_6H_4.SO_3\right]_2Ba_3 + 8\,H_2O$$

auf folgende Weise:

In 20 ccm durch Eis gekühlte rauchende Schwefelsäure werden 1—2 gr fein gepulvertes oder besser mit geglühtem und gewaschenem Sand verriebenes Dithiënylphenylmethan binnen kurzer Zeit eingetragen und das Gemisch sofort in dünnem Strahle unter Umrühren in Eiswasser gegossen; man sättigt mit Baryumcarbonat und kocht auf, um in Lösung gehaltenes doppelkohlensaures Baryum zu fällen. Setzt man nun das Eindampfen des Filtrates bis zur

Extraktkonsistenz fort und lässt an der Luft trocknen, so erhält man das Bariumsalz mit 8 Mol. Krystallwasser als amorphes Pulver, welches in Wasser sehr leicht, in absolutem Alkohol garnicht löslich ist.

0,4824 gr des lufttrocknen Salzes verloren bei 180° 0,0436 gr an Gewicht.

Berechnet für:

$$[C_4H_2.S.SO_3)_2.CH.C_6H_4SO_3]_2Ba_3 + 8\,H_2O$$

$$H_2O = 9{,}34\,\%$$

Gefunden:

9,04%.

Analyse des bei 180° getrockneten Salzes:

0,1705 gr Substanz gaben 0,0832 gr $BaSO_4$

Berechnet für:

$$[(C_4H_2.S.SO_3)_2.CH.C_6H_4SO_3]_2Ba_3$$

$$Ba = 29{,}37\,\%$$

Gefunden:

29,03 %

Die Analyse führte ich durch direktes Verbrennen der Substanz im Platintiegel und Glühen des Rückstandes mit etwas Schwefelsäure aus. Die freie Säure versuchte ich dadurch zu erhalten, dass ich etwas weniger wie die berechnete Menge Schwefelsäure zur Salzlösung hinzufügte; die Lösung schwärzte sich jedoch beim Eindampfen oder längerem Stehen. Das Baryumsalz bräunt sich beim Erhitzen auf 200° und löst sich dann nicht mehr klar in Wasser.

Das Calciumsalz erhielt ich, indem ich zur Lösung der freien Sulfosäure, erhalten aus Bariumsalz durch

Schwefelsäure, Calciumcarbonat im Überschuss zufügte und das Filtrat eindampfte. Es ist ein hygroskopisches, amorphes Pulver, welches im Exsikkator getrocknet ebenfalls 8 Mol. Krystallwasser enthält:

Analyse:

0,2395 gr Substanz verloren bei 180° 0,0264 gr Wasser.

Berechnet für:

$[(C_4H_2S.SO_3)_2.CH.C_6H_4SO_3]_2Ca_3 + 8H_2O$

$H_2O = 11{,}5\ \%$

Gefunden:

11,02 %

Analyse des bei 180° getrockneten Salzes:

0,1441 gr Substanz gaben 0,2998 gr $BaSO_4$.

Berechnet für:

$[(C_4H_3S.SO_3)_2.CH.C_6H_4.SO_3]_2.Ca_3$

$S = 28{,}93\ \%$

Gefunden:

28,52 %

Die Analyse wurde nach Carius ausgeführt; das nach Abdampfen der Salpetersäure zurückbleibende Calciumsulfat wurde in salzsaurem Wasser gelöst und die Schwefelsäure durch Chlorbarium gefällt.

In analoger Weise sind die Salze der drei Nitrophenyldithiënylmethane erhältlich, welche lufttrocken ebenfalls Krystallwasser enthalten.

Analysen:

Dithiënyl-m-nitrophenylmethantrisulfonsaures Barium bei 170—180° getrocknet:

0,1634 gr Substanz gaben 0,0753 gr $BaSO_4$ für enthaltenes Ba; 0,2483 gr $BaSO_4$ für Gesamt-Gehalt an S.

Berechnet:	Gefunden:
Ba = 27,64 %	27,09 %
S = 21,52 „	20,86 „

Die Analyse wurde nach Carius ausgeführt. Das als $BaSO_4$ ausgeschiedene Baryum, welches im Salz enthalten war, wurde zunächst abfiltriert, gewaschen und für sich bestimmt, hierauf im Filtrat die überschüssige Schwefelsäure durch $BaCl_2$ gefällt und das ausgeschiedene $BaSO_4$ dem übrigen zugefügt und auf diese Weise der Gesamt-Schwefelgehalt ermittelt.

Löst man das Salz in wenig Wasser und fällt es durch viel absoluten Alkohol aus, so enthält es ebenfalls kein Krystallwasser.

Analyse:

0,1608 gr des durch Alkohol gefällten Salzes gaben 0,0768 gr $BaSO_4$ für Ba, d. h. durch direktes Verglühen der Substanz im Platintiegel mit etwas H_2SO_4.

Berechnet:	Gefunden:
Ba = 27,64 %	Ba = 27,92 %

Das Kupfersalz

erhielt ich durch Umsetzen des Baryumsalzes mit der berechneten Menge Kupfersulfat als dunkelgrünes, in Lösung gelbbraunes, hygroskopisches Pulver. Bei

170—180°, getrocknet ergaben 0,1844 gr Substanz 0,0334 gr CuO.

Berechnet:	Gefunden:
Cu = 15,01 %	14,46 %

Die Baryumsalze der beiden anderen Dithiënyl-nitrophenylmethantrisulfonsäuren erhielt ich auf analoge Weise.

Analysen der bei 175° getrockneten Körper:

0,1012 gr der ortho-Nitro-Verbindung gaben 0,0470 gr $BaSO_4$ für Ba und 0,1561 gr $BaSO_4$ für Gesamt-Schwefelgehalt.

Berechnet:	Gefunden:
Ba = 27,64 %	27,31 %
S = 21,52 „	21,33 „

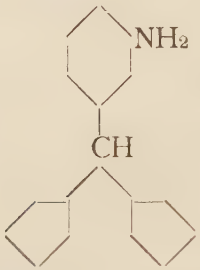
0,2012 gr der p-Nitro-Verbindung gaben 0,0937 gr $BaSO_4$ für Ba.

Berechnet:	Gefunden:
Ba = 27,64 %	27,38 %

Aus konzentrierter wässeriger Lösung werden alle Salze durch absoluten Alkohol ohne Krystallwasser gefällt, verhalten sich also wie die analogen Verbindungen der Benzolreihe.

Reduziert man die drei Dithiënyl-nitro-phenylmethane unter geeigneter Bedingung, so erhält man die entsprechenden Amido-Derivate als schwache Basen.

Das Dithiënyl-m-amido-phenylmethan



$(C_4H_3S)_2 . CH . C_6H_4 . NH_2$

erhielt ich wie folgt:

6 gr Dithiënyl-m-nitrophenylmethan werden in 80 ccm Alkohol gelöst, konzentrierte Salzsäure und Zinn zugefügt und auf dem Wasserbade am Rückflusskühler $1^1/_2$ bis 2 Stunden erwärmt; das Reaktionsgemisch wird noch heiss vom Zinn abfiltriert, noch mit etwa 50 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt, bei eintretender Trübung abermals bis zur Lösung erwärmt und zur Krystallisation stehen gelassen. Man erhält 7,5 gr Zinndoppelsalz der Base in schön ausgebildeten Nadelbüscheln, welche bei 210—220° unter Schwärzung sich zersetzen.

DiesesZinndoppelsalz ist in wenig heissem Wasser löslich, während es beim Verdünnen der Lösung dissociiert. Aus demselben kann man die Base durch Abscheiden mit Natronlauge und Ausschütteln mit Äther gewinnen; am zweckmässigsten jedoch zersetzt man es mit einer warmen Lösung von Natriumacetat und schüttelt mit Äther aus. Nach Verdampfen des Äthers hinterbleibt das Dithiënyl-m-amidophenylmethan als ein gelbes Öl, welches

nach und nach vollkommen zu einer strahligen Krystall-Masse erstarrt. Aus Petroläther erhält man es in weissen Nadelbüscheln vom Schmelzpunkt 73—74°; löslich in Benzol, Chloroform und heissem Alkohol.

Die Ausbeute beträgt 3,6 gr; es ist eine schwache Base, deren Salze in Wasser dissociieren. Das HCl-Salz bildet farblose Nadeln, die sich an der Luft röten und bei 225—235° sich zersetzen; seine salzsaure Lösung mit Arsensäure erhitzt, giebt eine intensiv violette Färbung.

Für die Analyse wurde die heisse salpetersaure Lösung von 0,1624 gr HCl-Salz der Base mit Silbernitratlösung ($^1/_{10}$ normal) versetzt, mit Rhodanammon zurücktitriert und das Chlorsilber heiss abfiltriert; es wurden 5,13 ccm verbraucht = 0,01795 gr Cl.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_4H_3S)_2CH.C_6H_4NH_2.HCl$	
Cl = 11,54 %	11,05 %.

Aus dem salpetersauren heissen Filtrat vom Silber krystallisiert beim Erkalten das salpetersaure Salz fast quantitativ in farblosen Nadeln aus.

Analyse:

0,1376 gr Substanz gaben 10 ccm Stickstoff bei 9° und 750 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_4H_3S)_2.CH.C_6H_4NH_2.HNO_3$	
N = 8,38 %	9,29 %.

Das Platindoppelsalz

$[(C_4H_3S)_2.CH.C_6H_4.NH_2.HCl]_2PtCl_4$

erhielt ich, indem ich eine warme salzsaure Lösung der Base mit Platinchloridlösung versetzte, welche vorher ebenfalls mit Salzsäure vermischt wurde.

Beim Erkalten krystallisiert es in gelben Blättchen aus.

Analyse:

0,0993 gr Substanz gaben 0,5208 gr Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 20,44 %.	20,09 %.

Die Acetylverbindung

der Base $(C_6H_4NH.CH_3CO).(C_4H_3S)_2.CH$ erhielt ich durch mehrstündiges Erhitzen derselben mit einem Überschuss von Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade. Man schüttelt das Reaktionsprodukt mit Wasser und krystallisiert die ausgeschiedene feste Masse aus Alkohol um. Die Ausbeute ist quantitativ. Aus Alkohol krystallisiert der Körper in farblosen Blättchen vom Schmp. 115°.

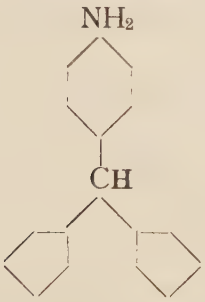
Analyse:

0,1224 gr Substanz gaben 0,1851 gr $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 20,45 %.	20,83 %.

Während die Salze der nicht acetylierten Base im Wasser schon dissociieren, wird die Acetylverbindung erst beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge in ihre Komponenten zerlegt.

Dithiënyl-p-amidophenylmethan



$(C_4H_3S)_2CH \cdot C_6H_4NH_2$

erhielt ich analog der m-Verbindung durch Reduktion des entsprechenden Nitroderivates mit Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung zunächst ebenfalls als Zinn-Doppelsalz, dessen Lösung ich mit warmer Natriumacetatlösung zersetzte und dem Gemisch die Base durch Äther entzog. Letztere hinterbleibt beim Verdampfen des Äthers als bald erstarrendes Öl. Aus Petroläther krystallisiert sie in farblosen Nadelbüscheln vom Schmelzpunkt 84^0—85^0. Das salzsaure Salz bildet farblose Nadeln, welche zwischen 205^0—215^0 sich zersetzen.

Analyse des H Cl-Salzes:

0,2268 gr desselben wurden in heissem mit Salpetersäure angesäuertem Wasser gelöst und mit Silbernitratlösung zugefügt; es wurden 0,1057 AgCl erhalten.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 11,54 %	11,49 %

Aus dem Filtrat krystallisierte das salzsaure Salz der Base fast quantitativ aus.

Analyse:

0,0784 gr Substanz gaben 0,1100 gr $BaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_4H_3S)_2CHC_6H_4NH_2HNO_3$	
S = 19,16 %	19,25 %

Die Acetylverbindung der Base.

$(C_4H_3S)_2CH.C_6H_4NH\text{-}CH_3CO$

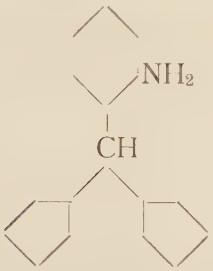
erhielt ich durch Vermischen der auf dem Wasserbade geschmolzenen Verbindung mit Essigsäureanhydrid. Die Reaktion trat augenblicklich ein, indem das Gemisch erstarrte. Aus Alkohol krystallisiert der Körper in farblosen Blättchen, die bei 142°—143° schmelzen. Beim Kochen mit Wasser erweichen sie nach und nach; schneller tritt die Verseifung beim Kochen mit verdünnter Natronlauge ein.

Analyse:

0,1007 gr Substanz gaben 0,1488 gr $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 20,45 %	20,30 %

Dithiënyl-o-amidophenylmethan.



$(C_4H_3S)_2.CH.C_6H_4.NH_2$.

Dasselbe erhielt ich durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindung mittelst Zinkstaub in alkoholischer Essigsäurelösuug auf dem Wasserbade. Nach mehreren Stunden ist die Reaktion vollendet.

Die heisse filtrierte Lösung versetzte ich mit Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion und schüttelte mit Äther aus. Beim Verdampfen des Äthers hinterbleibt die Base als Öl, welches erst nach längerer Zeit erstarrt und dann aus Petroläther in weissen Nadeln vom Schmp. 59° bis 60° krystallisiert. Die Ausbeute ist geringer als die der m- und p-Derivate. Das salzsaure Salz erhält man am besten, indem man die Base in wenig heissem Alkohol löst und starke Salzsäure hinzufügt. Farblose Nadeln, welche ebenso wie die analogen m- und p-Salze in Wasser vollkommen dissociieren.

Analyse:

0,1283 gr Substanz wurden mit warmem Wasser geschüttelt und dieses überstehende Wasser mit

$^1/_{10}$ Normal-Silberlösung titriert; es wurden 4 ccm verbraucht = 0,0140 gr Cl.

Berechnet:	Gefunden:
C = 11,54 %.	10,96 %.

Löst man die Base in heissem mit Salpetersäure angesäuertem Wasser, so krystallisiert bei dem Erkalten die salpetersaure Base in farblosen Nadeln aus.

Das Platindoppelsalz der Base

$((C_4H_3S)_2CH.C_5H_4NH_2.HCl)_2PtCl_4$

erhielt ich aus der heissen salzsauren Lösung der Base durch Zusatz von salzsaurer Platinchloridlösung in Form gelber Blättchen.

Die Acetylverbindung der Base

$(C_4H_3S)_2.CH.C_6H_4NH.CH_3CO$

stellte ich dar, indem ich dieselbe mit einem Überschuss von Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade erwärmte. Aus Alkohol krystallisiert sie in farblosen Blättchen, die zwischen 153° und 154° schmelzen.

Analyse:

0,1001 gr Substanz gaben 0,1530 gr $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 21,15 %.	20,99 %.

Beim Kochen mit verdünnter Natronlauge wird die Acetylverbindung in ihre Komponenten gespalten.

Die Baryumsalze der o-, m- und p-Amidophenyl-Dithiënylmethantrisulfonsäure

$$\left[(C_4H_2S.SO_3)_2.CHC_6H_3.NH_2.SO_3\right]_2Ba_3$$

erhielt ich durch Eintragen der fein gepulverten Amidoverbindungen in durch Eis gekühlte rauchende Schwefelsäure, Sättigen mit Baryumcarbonat, Aufkochen und Eindampfen des Filtrates. Zur Analyse wurden die Salze mehrere Stunden bei 160° bis 170° getrocknet. Sie stellen amorphe Pulver dar, welche beim Erhitzen unter Ammoniakentwickelung verkohlen. In Wasser sind sie sehr leicht löslich, unlöslich in absolutem Alkohol.

Analyse des m-Derivates:

0,2502 gr Substanz gaben 0,1246 gr $BaSO_4$ für enthaltenes Ba.

Berechnet:	Gefunden:
Ba = 28,80 %	29,28 %

Analyse des p-Derivates:

0,1215 gr Substanz gaben 0,0604 gr $BaSO_4$ für Ba.

Berechnet:	Gefunden:
Ba = 28,80 %	29,22 %

Kondensation von Thiophen mit Benzotrichlorid durch Aluminiumchlorid.

Den Versuch, Thiophen mit Benzotrichlorid zu kondensieren, stellte ich an in der Hoffnung, ein Trithiënylphenylmethan zu erthalten. 20 gr Benzotrichlorid wurden mit 25 gr Thiophen und 30 gr Petroläther vermischt und nach und nach etwa 20 gr Aluminiumchlorid eingetragen. Das Reaktionsgemisch wurde mit Eiswasser behandelt, um überschüssiges Aluminiumchlorid zu zersetzen, und mit Wasserdampf von 180° destilliert, wobei ein in der Vorlage erstarrendes Öl überging. Die Analyse und der Schmelzpunkt (74°) ergaben jedoch, dass die entstandene Verbindung mit Dithiënylphenylmethan (s. o.) identisch war.

Analyse:

0,1094 gr Substanz gaben 0,1944 gr $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 25,00 %.	24,39 %.

Bei den bisher beschriebenen Dithiënyl-Derivaten war ich vom Thiophen selbst ausgegangen. Es handelte sich nun darum, festzustellen, ob auch substituierte Thiophene noch einer Kondensation mit Aldehyden fähig wären. Ein mit Mononitrothiophen angestellter Versuch war ohne Erfolg. Methylthiophen geht zwar eine febhafte Kondensation ein, ein fassbares Produkt konnte ich jedoch nicht

erhalten. Dagegen gelingt der Versuch bei Anwendung von Jodthiophen und auch Chlorthiophen in normaler Weise.

Dijoddithiënyl-phenyl-methan.

$(C_4H_2S.J)_2.CH.C_6H_5$.

15 gr Jodthiophen werden mit 8 gr Benzaldehyd und 15 gr Chloroform vermischt, etwa 25 gr Phosphorpentoxyd zugefügt und das Gemisch $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde lang am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt; nach dem Erkalten wird das überschüssige Phosphorpentoxyd mit Wasser zersetzt, das Gemisch mit Chloroform ausgeschüttelt und nach dem Verdampfen des letzteren in wenig Äther gelöst. Durch Zusatz von etwa dem dreifachen Volum Petroläther und kräftiges Schütteln und Umschwanken wird hierauf ein dunkles Harz abgeschieden; man giesst von demselben ab, verdampft den Äther und befreit das zurückbleibende Öl durch kurze Zeit andauernden Wasserdampfstrom von überschüssigem Benzaldehyd und Jodthiophen. Nun fügt man wenig Äther und Alkohol zu und lässt zur Krystallisation stehen. Aus Äther umkrystallisiert, bildet das Dijoddithiënyl-phenylmethan kleine abgestumpfte weisse Nadeln vom Schmp. 89°. Aus 15 gr Jodthiophen wurden 4 gr reinen Produktes erhalten, es ist leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, schwer in Alkohol.

Analyse:

0,4451 gr Substanz gaben 0,4116 gr AgJ.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_4H_2SJ)_2.CH.C_6H_5$	
J = 49,90 %	49,79 %

0,2550 gr Substanz gaben 0,2414 gr $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 12,62 %	13,00 %

Dichlordithiënylphenylmethan.

$(C_4H_2S.Cl)_2.CH.C_6H_5$.

α-Chlorthiophen (2 Mol.) und Benzaldehyd (1 Mol.) werden in der 10fachen Menge Äther-Chloroform gelöst und Phosphorpentoxyd (etwa 2 Mol.) zugesetzt, worauf auf dem Wasserbade ½ Stunde am Rückflusskühler erwärmt wird. Die weitere Behandlung ist der vorigen gleich; nach dem Behandeln mit Wasserdampf löst man den öligen Rückstand jedoch nicht auf, sondern lässt ihn längere Zeit unter öfterem Umrühren und Eintragen einer Spur Dithiënylphenylmethan in einer Kältemischung stehen, hat die Krystallisation begonnen, so ist auch nach kurzer Zeit die ganze Masse erstarrt. Man bringt sie nun auf ebenfalls in Kältemischung gekühlte Thonplatten und lässt im Kältegemisch stehen, bis die anfangs braune Masse vollkommen abgesaugt ist und braunweiss erscheint, worauf man aus Äther umkrystallisiert.

Farblose kleine Nadeln vom Schmp.

Analyse:

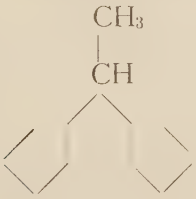
0,1697 gr Substanz ergaben 0,2473 gr $BaSO_2$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 19,69 %	20,01 %

Die bisher genannten Verbindungen waren Analoge des Triphenylmethans, indem in letzterem Phenylgruppen durch Thiënylgruppen ersetzt waren; sie gingen hervor aus der Kondensation von Benzaldehyd oder substituierten Benzaldehyden (bez. Thiophenaldehyd) mit Thiophen oder substituierten Thiophenen. Es lag nun die Frage nahe, ob auch aliphatische Aldehyde eine solche Kondensation eingehen würden. Ein diesbezüglicher Versuch war von Erfolg, indem ich, ausgehend von Äthylaldehyd (Paraaldehyd) Propylaldehyd und Heptylaldehyd (Önanthol), zu Dithiënylderivaten des Äthans, Propans und Heptans gelangen konnte. Auch Halogensubstitutionsprodukte des Dithiënyläthans konnte ich erhalten, indem ich halogenierte Acetale zur Kondensation verwandte.

Von diesen halogenierten Dithiënyläthanen endlich konnte ich durch geeignete Abspaltung von Halogenwasserstoff auch zu Dithiënyläthylenen gelangen.

Dithiënyläthan.



$(C_4H_3S)_2CH.CH_3$.

Zur Darstellung werden Paraldehyd (1 Mol.

C_2H_4O) und Thiophen (2 Mol.) mit etwa dem doppelten Gewichte Chloroform vermischt, in Eiswasser abgekühlt und auf einen Überschuss (etwa 2 Mol.) von Phosphorpentoxyd gegossen. Die Reaktion wird durch Kühlung gemässigt, falls ein allzustarkes Sieden eintritt, und ein Verlust an Thiophen durch Anwendung des Rückflusskühlers vermieden. Gegen Ende der Reaktion erwärmt man noch einige Zeit auf dem Wasserbade, zersetzt das überschüssige Phosphorpentoxyd mit Wasser, schüttelt mit Äther aus und destilliert nach Verjagen des Äthers mit Wasserdampf, welchen man am zweckmässigsten auf 150° erhitzt, obgleich das Dithiënyläthan auch mit Wasserdampf von 100° schon flüchtig ist.

Dasselbe geht als hellgelbes Öl über und wird aus dem Destillat durch Äther extrahiert, mit Chlorcalcium getrocknet und wiederholt fraktioniert. Zwischen 270° und 280° geht das Dithiënyläthan als schwach gelb gefärbtes Öl über. Sein Geruch erinnert an den des Diphenylmethans, ist jedoch weit schwächer; es ist in Äther, Benzol, Chloroform und heissem Alkohol leicht löslich.

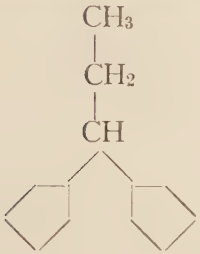
Analyse:

0,1641 gr Substanz gaben 0,3879 gr $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 32,99 %	32,83 %

Ebenso wie aus Paraldehyd konnte ich Dithiënyläthan aus Acetal erhalten.

Dithiënylpropan



$(C_4H_3S)_2 . CH . CH_2 . CH_3$

wird in analoger Weise gewonnen durch Kondensation von Thiophen mit Propionaldehyd: es konnte jedoch von den Kondensationsprodukten des Propionaldehyds selbst durch wiederholtes Fraktionieren nicht vollkommen befreit werden. Die Analyse des bei ca. 290° übergehenden, schwach gelb gefärbten Öles ergab bei mehreren Darstellungen immer 1,5—2,0 % zu wenig Schwefel.

Analyse:

0,1082 gr Substanz ergaben 0,2272 gr $BaSO_4$.

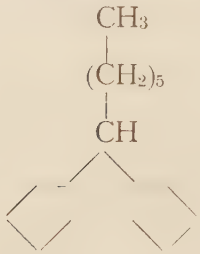
Berechnet:	Gefunden:
S = 30,77 %	28,83 %

0,1355 gr Substanz gaben 0,2885 gr $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 30,77 %	29,24 %

Die Ausbeute aus 16 gr Thiophen betrug 3,5 gr.

Dithienylheptan.



$(C_4H_3S)_2 . CH . (CH_2)_5 . CH_3$

Önanthol (1 Mol.) und Thiophen (2 Mol.) werden mit etwa dem dreifachen Gewichte Chloroform vermischt und portionsweise Phosphorpentoxyd eingetragen, bis das ins Sieden geratende Gemisch (Rückflusskühler) bei erneutem Zusatz von Phosphorpentoxyd nicht weiter siedet. Man erwärmt noch einige Zeit am Rückflusskühler und verfährt weiter wie bei Dithiënyläthan angegeben. Die Temperatur des Wasserdampfes steigert man bis auf 180°. Man fraktioniert im Vakuum, wobei das Dithiënylheptan als hellgelbes Öl zwischen 200° und 203° übergeht. Aus 16 gr Thiophen wurden 2,9 gr reinen Produktes erhalten.

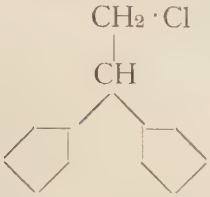
Analyse:

0,1010 gr Substanz gaben 0,1740 gr $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 24,25 %	23,67 %

Leicht löslich in Benzol, Äther Chloroform und heissem Alkohol.

Dithiënylmonochloräthan.



$(C_4H_3S)_2 \cdot CH \cdot CH_2Cl.$

54 gr Monochloracetal und 60 gr Thiophen werden mit 120 gr Chloroform und 30 gr Äther vermischt und in das Gemisch 75 gr Phosphorpentoxyd nach und nach eingetragen, falls hierbei ein zu lebhaftes Sieden eintritt, wird durch Eiswasser gekühlt; ein Verlust von Thiophen wird durch Anwendung des Rückflusskühlers vermieden. Gegen Ende der Reaktion erwärmt man noch einige Zeit auf dem Wasserbade, indem man noch von Zeit zu Zeit etwas Phosphorpentoxyd (im ganzen etwa 40 gr) zufügt. Nach dem Erkalten zersetzt man das überschüssige Phosphorpentoxyd mit Wasser, schüttelt mit Chloroform aus, verdampft letzteres und destilliert mit Wasserdampf von 130°—140° (bei 170° tritt teilweise Salzsäureabspaltung ein). Das Dithiënylmonochloräthan geht hierbei als gelbes Öl in reichlicher Menge über. Man schüttelt mit Äther aus, trocknet über Chlorcalcium und fraktioniert im Vakuum, wobei das reine Produkt als ein unter ca. 25 mm Druck bei 200°—205° siedendes hellgelbes Öl übergeht. Aus 60 gr Thiophen wurden 23 gr reinen Produktes erhalten. Es ist ein fast geruchloses Öl, welches unter 22 mm Druck bei 180°—181° siedet; bei ge-

wöhnlichem Druck destilliert, spaltet es Salzsäure ab und geht dabei in symmetrisches Dithiënyläthylen über.

Analyse des Dithiënylmonochloräthans:
0,1464 gr Substanz gaben 0,2920 gr $BaSO_4$.

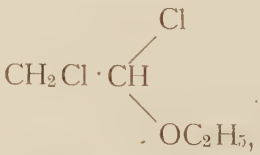
Berechnet:	Gefunden:
S = 28,01 %.	27,45 %.

0,5298 gr Substanz wurden mit chlorfreiem, alkoholischem Kali gekocht und nach Verdünnen mit Wasser und Ansäuern mit HNO_3 mit $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung versetzt und mit Rhodanammon zurücknitriert; es wurden 23,8 ccm verbraucht = 0,08449 gr Chlor.

Berechnet;	Gefunden:
Cl = 15,54 %.	15,90 %.

Das Dithiënylmonochloräthan wird beim Erwärmen mit alkoholischem Kali vollkommen chlorfrei; der Rückstand besteht zum grössten Teil aus einem über 360° siedenden Öle, aus welchem einheitliche Produkte nicht isoliert werden konnten.

In gleicher Weise wie aus Monochloracetal erhält man auch aus Dichloräther



Dithiënylmonochloräthan vermittelst Phosphorpentoxyd, wobei ein Molekül Salzsäure entweicht:

$$CH_2Cl \cdot CH \cdot OC_2H_5 + 2\ C_4H_4S = CH_2Cl \cdot CH.(C_4H_3S)_2 + HCl + C_2H_5 \cdot OH.$$

Die Reaktion geht unter lebhafter Wärmeentwicklung vor sich, sodass man eventuell kühlen muss.

Analyse:

0,1700 gr Substanz gaben 0,3428 gr $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 28,01 %	27,71 %

Symmetrisches Dithiënyläthylen.

Thiophenstilben.

$(C_4H_3S)_2 \cdot C_2H_2$.

Man erhält es, indem man Dithiënylmonochloräthan einer wiederholten Destillation unter gewöhnlichem Druck unterwirft; unter lebhafter Salzsäureentwicklung erhält man schliesslich ein Destillat, welches in der Vorlage erstarrt. Die krystallinische Masse wird von anhaftendem Öle durch Abpressen auf Thonplatten befreit. Durch Umkrystallisieren aus Petroläther erhält man das Thiophenstilben als gelbliche Nadeln, welche bei 125° schmelzen. Dasselbe lässt sich bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destillieren Ausbeute gering.

Analyse:

0,0414 gr Substanz gaben 0,1010 gr $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 38,33%	33,67%

Thiophen-Stilben-Dibromid

erhält man, indem man zu einer auf — 10° abgekühlten ätherischen Lösung von Thiophenstilben die berechnete Menge Brom in ätherischer Lösung, welche ebenfalls auf — 10° abgekühlt ist, zufügt. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Dibromid als weisses krystallinisches Pulver aus, welches abfiltriert und mit etwas kaltem Äther gewaschen wird. Bei 128° zersetzt sich das Dibromid unter Verkohlung und Entwickelung von Bromdämpfen.

Analyse:

0,1026 gr Substanz wurden mit alkoholischem Kali gekocht, mit Wasser verdünnt, mit Salpetersäure angesäuert und mit $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung versetzt, worauf mit Rhodanammon zurücktitriert wurde; es wurden 5,8 ccm Silberlösung gebraucht.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 45,45%	45,22%

Dithiënylmonobromäthan

$CH_2Br \cdot CH(C_4H_3S)_2$

erhält man, indem man Thiophen (2 Mol) mit Monobromacetal (1 Mol) und etwa dem gleichen Volum

Chloroform vermischt und die Kondensation, wie oben bei Dithiënylmonochloräthan angegeben, durch Phosphorpentoxyd bewirkt. Das Dithiënylmonobromäthan siedet unter 30 mm Druck bei 200°—210° unter teilweiser Abspaltung von Bromwasserstoff und bildet so ein gelbgrün gefärbtes fluoreszierendes Öl.

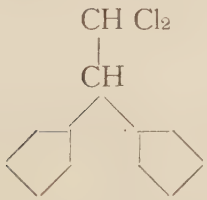
Aus 20 gr Thiophen wurden nur 2,5 gr erhalten; die Ausbeute ist also erheblich geringer als bei dem entsprechenden Chlorderivat.

Die Analyse

ergab zu wenig Brom. 0,3635 gr Substanz wurden nach oben angegebener Methode titriert und brauchten 12,6 ccm $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung = 0,1008 gr Brom.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 29,30 %.	27,80 %.

Dithiënyldichloräthan.



$(C_4H_3S)_2CH \cdot CHCl_2$.

55 gr Dichloracetal und 50 gr Thiophen werden mit 100 gr Chloroform vermischt und nach und nach 100 gr Phosphorsäureanhydrid zugefügt und wie bei Dithiënylmonochloräthan angegeben, weiter verfahren. Die Temperatur des Wasserdampfes darf nicht über

140° gesteigert werden, da sonst teilweise Salzsäure-Abspaltung erfolgt. Das Dithiënyldichloräthan siedet unter 18 mm Druck bei 190°—195°.

Man erhält es als farbloses Öl, welches nach etwa eintägigem Stehen in grossen glasglänzenden Prismen auskrystallisiert und schliesslich ganz erstarrt. Der Schmelzpunkt liegt bei 32°. Aus 50 gr Tiophen wurden 30 gr reinen Produktes erhalten. Dasselbe ist nur im Vakuum unzersetzt destillierbar.

0,2512 gr Substanz ergaben 0,2722 gr Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 27,00 %.	26,82 %.

0,1006 gr Substanz gaben 0,1768 gr $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 24,33 %	24,31 %.

Löst man Dithiënyldichloräthan in der fünffachen Gewichtsmenge etwa 12prozentiger alkoholischer Kalilauge, so spaltet es unter beträchtlicher Wärmeentwicklung Salzsäure ab und geht bei kürzerem Erwärmen auf dem Wasserbade vollkommen in

Dithiënylmonochloräthylen

über, welches durch Destillation im Vakuum vollkommen rein erhalten wird.

Es bildet ein schwach gelb gefärbtes Öl, welches unter einem Druck von etwa 23 mm bei 170°—180° siedet. Unter gewöhnlichem Druck siedet es nicht unzersetzt.

Analyse:

0,1963 gr Substanz gaben 0,2751 gr $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 28,26 %	27,82 %.

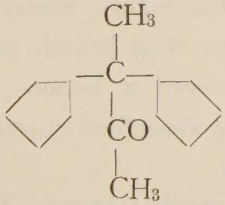
0,2568 gr Substanz gaben 0,1625 gr AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 15,67 %	15,58 %.

Mit α-Diketonen und anderen Körpern, welche die Gruppe — CO-CO — enthalten z. B. Benzyl, Phenylylyloxylsäure, Phenanthrenchinon, Alloxau etc. kondensiert sich Thiophen zu Farbstoffen komplizierter Zusammensetzung, während sich andere Diketone und Ketone als indifferent erweisen.[1] Demnach scheint die Carbonylgruppe durch eine zweite, ihr benachbarte, reaktionsfähig, kondensationsfähig zu werden; es konnte also eine solche Carbonylgruppe sich auch in normaler Weise mit Thiophen kondensieren, d. h. mit 2 Mol. Thiophen.

Ein diesbezüglicher Versuch bestätigte die Richtigkeit dieser Vermutung. Mit Diacetyl kondensiert sich Thiophen, während es sich mit Acetylaceton nicht kondensiert.

α-Dithiënyläthylmethylketon oder Acetyl-α-Dithiënyläthan.



$CH_3 . CO . C(C_4H_3S)_2 . CH_3$.

[1]) Thiophengruppe von V. Meyer. Braunschweig 1888.

Diacetyl (1 Mol.) und Thiophen (2 Mol.) werden mit etwa dem dreifachen Gewichte Chloroform vermischt und Phosphorpentoxyd in kleinen Portionen zugefügt, bis das ins Sieden geratene Gemisch bei erneutem Zusatz des Kondensationsmittels nicht mehr weiter siedet; alsdann verfährt man wie bei Dithiënylheptan (s. o.) angegeben. Die Temperatur des Wasserdampfes steigert man bis auf 180°. Das übergehende Öl wird durch Äther extrahiert, über Chlorcalcium getrocknet und fraktioniert. Man erhält alsdann das Acetyl-Dithiënyläthan als ein bei 315° – 320° übergehendes citronengelbes Öl.

Aus 16 gr Thiophen wurden 2,3 gr reinen Produktes erhalten.

Analyse:

0,2062 gr Substanz gaben 0,4016 gr $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 27,12 %.	26,77 %.

Zum Nachweis der Ketongruppe wurde der Körper mit Phenylhydrazin zur Reaktion gebracht; nachdem durch Erwärmen die Reaktion eingeleitet war, begann das Gemisch selbständig weiter zu sieden. Nach Entfernung des überschüssigen Phenylhydrazins durch Essigsäure hinterblieb ein braunes, dickflüssiges Öl, aus dem jedoch kein krystallinisches Produkt erhalten werden konnte; es musste daher auf eine Reinigung desselben durch Umkrystallisieren verzichtet werden.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2500 gr Substanz gaben 17,7 ccm N bei 745 mm und 20°.

Berechnet:	Gefunden:
N = 8,56 %	7,82 %

0,68 gr des Ketons gaben 0,864 gr Hydrazon, die theoretische Menge würde 0,991 gr betragen.

Auf Grund der Erfahrung nun, dass Thiophen mit α-Diketonen eine Kondensation eingeht, wurde versucht, eine analoge Reaktion von Thiophen mit α-Ketonsäuren zu bewirken. Das Resultat einer Einwirkung von Thiophen auf Brenztraubensäure war jedoch eine in Wasser unlösliche, ölige, in Alkalien sehr leicht lösliche Säure und Acetothiënon, welches letztere durch seinen Siedepunkt von 214° und den Schmelzpunkt seines Hydrazons von 96° identifiziert wurde.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landes-Universität zu Rostock angefertigt.

Es ist mir eine willkommene Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. A. Michaelis und Herrn Regierungs-Rat Professor Dr. A. Töhl, meinen herzlichsten Dank auszusprechen für die freundliche Unterstützung, die mir während meiner Arbeit zu teil wurde.